

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No.2, pp: 118-133

# Experimental Study of 4-Nonylphenol Removal from Aquatic Solutions Using Graphene Oxide Chitosan Aerogel Beads

E. Javadi<sup>1</sup>, M. Baghdadi<sup>2</sup>, L. Taghavi<sup>3</sup>, H. Ahmad Panahi<sup>4</sup>

1. PhD Student, Dept. of Environmental Science (Pollution), Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran (Corresponding Author) [m.baghdadi@ut.ac.ir](mailto:m.baghdadi@ut.ac.ir)
3. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Prof., Dept. of Chemistry, College of Basic Sciences, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received Aug. 16, 2020 Accepted Nov. 10, 2020)

#### To cite this article:

Javadi, E., Baghdadi, M., Taghavi, L., Ahmad Panahi, H. 2021. "Experimental study of 4-Nonylphenol removal from aquatic solutions using graphene oxide chitosan aerogel beads" Journal of Water and Wastewater, 32(2), 118-133. Doi: 10.22093/wwj.2020.242487.3057. (In Persian)

## Abstract

4-Nonylphenol (4-NP) as one of the most abundant and toxic alkylphenols is the most effective of endocrine disruptive compounds. It is produced in high quantities and then enters the aquatic environment via discharge of sewage treatment effluents. Therefore, its removal from surface water and municipal wastewater effluents is more commonly considered. This study has been done with the aim of the investigation of the grapheneoxide chitosan aerogel beads' performance for removal of 4-NP from aquatic solutions. In this regard, the characteristics of the synthesized nano-adsorbent have been investigated by SEM, TEM, FTIR, BET and pHpzc techniques. Then, batch adsorption experiments have been done to determine the adsorption behavior. In this method, the effect of some parameters such as adsorbent dosage, 4-NP concentration, pH, contact time, and temperature was evaluated with the aim of determining optimum conditions. The results show that the adsorption efficiency could reach 100% in 10 min at neutral pH with 1.5 mg/L of 4-NP concentration and 0.8 g/L of the adsorbent. The achieved results were compared with different kinetic and isotherm models, which found that the 4-NP adsorption by the synthesized nano-adsorbent are explained by the Pseudo-Second-Order kinetic ( $R^2=0.9992$ ) and Dubinin-Radushkevich isotherm ( $R^2=0.9988$ ) models with the adsorbents' maximum capacity of 70.97 mg/g. Thermodynamic investigations indicated that the adsorption process was spontaneous and feasible ( $-\Delta G$ ), endothermic ( $+\Delta H$ ), and reversible ( $+\Delta S$ ).

**Keywords:** 4-Nonylphenol, Graphene Oxide, Chitosan, Aerogel, Adsorption, Thermodynamic.



مجله آب و فاضلاب، دوره 32، شماره 2، صفحه: 118-133

## بررسی آزمایشگاهی حذف ۴- نونیل فنل از محلول‌های آبی توسط گرانول‌های آبروژل اکسید گرافن - کیتوسان

الهه جوادی<sup>۱</sup>، مجید بغدادی<sup>۲</sup>، لعبت تقوی<sup>۳</sup>، همایون احمدپناهی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکتر، گروه تخصصی علوم محیط‌زیست (آلودگی)، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
 ۲- دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده مهندسی، دانشگاه تهران، تهران، ایران  
 (نویسنده مسئول) [m.baghaddi@ut.ac.ir](mailto:m.baghaddi@ut.ac.ir)  
 ۳- دانشیار، گروه تخصصی علوم محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
 ۴- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران، ایران

(دریافت ۹۹/۵/۲۶ پذیرش ۹۹/۸/۲۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

جوادی، ا.، بغدادی، م.، تقوی، ل.، احمدپناهی، ه.، ۱۴۰۰، "بررسی آزمایشگاهی حذف ۴- نونیل فنل از محلول‌های آبی توسط گرانول‌های آبروژل اکسیدگرافن- کیتوسان" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۲)، ۱۱۸-۱۳۳. Doi: 10.22093/wwj.2020.242487.3057

### چکیده

۴- نونیل فنل به عنوان یکی از فراوان‌ترین و سمی‌ترین آلکیل‌فنل‌ها، از مؤثرترین ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز به شمار می‌آید. این ماده به مقدار زیادی تولید می‌شود و از طریق تخلیه پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به محیط‌های آبی راه می‌یابد. بنابراین، حذف این ماده از پساب شهری و آب‌های سطحی موضوع مهمی است. این پژوهش، با هدف بررسی عملکرد گرانول‌های آبروژل اکسیدگرافن کیتوسان، برای حذف ۴- نونیل فنل از محلول‌های آبی انجام شد. در این راستا، مشخصات نانوجاذب سنتز شده توسط آنالیزهای SEM، TEM، FTIR، BET و pH<sub>pzc</sub> بررسی شد. سپس مطالعات جذب ناپیوسته به صورت مرحله به مرحله برای تعیین رفتار جذب انجام شد. در این روش اثر متغیرهایی مانند دوز جاذب، غلظت ۴- نونیل فنل، pH، مدت زمان تماس و دما با هدف تعیین جذب بهینه بررسی شد. نتایج نشان داد که کارایی ۱۰۰ درصد جذب در ۱۰ دقیقه اول در محیط با pH خنثی با غلظت ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر و با ۰/۸ گرم در لیتر جاذب بود. نتایج به دست آمده با سینتیک‌ها و ایزوترم‌های مختلف مقایسه و مشخص شد که جذب ۴- نونیل فنل با جاذب سنتز شده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه دوم ( $R^2 < 0/999$ ) و ایزوترم ( $R^2 < 0/998$ ) تبعیت کرده و حداکثر ظرفیت جذب جاذب ۷۰/۹۷ میلی‌گرم بر گرم بود. مطالعه ترمودینامیک نشان داد که فرایند جذب خودبه‌خودی و انعطاف‌پذیر ( $\Delta G$  منفی)، گرماگیر ( $\Delta H$  مثبت) و برگشت‌پذیر ( $\Delta S$  مثبت) بود.

واژه‌های کلیدی: ۴- نونیل فنل، اکسیدگرافن، کیتوسان، آبروژل، جذب، ترمودینامیک

## ۱- مقدمه

افزایش ورود آلاینده‌های سمی به آب‌ها به دلیل فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی و خانگی، موجب آلودگی آب شیرین با آلاینده‌هایی مانند ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز<sup>۱</sup> از گروه اصلی ریز آلاینده‌ها شده است (Chowdhury and Balasubramanian, 2014).

مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز، زیست‌ستیز، پایدار، انسان‌ساخت، مقلد هورمون‌های طبیعی و از آلاینده‌های محیط‌زیست هستند (Asimakopoulos et al., 2012). در این میان ۴- نونیل فنل<sup>۲</sup> به عنوان محصول نهایی تخریب نونیل فنل اتوکسیلات‌ها از خانواده سورفاکتانت‌های غیر یونی (Lin et al., 2016) با تولید سالیانه جهانی نونیل فنل اتوکسیلات‌ها ۷۰۰ هزار تن (Li et al., 2018a). توجه عموم را بیش از پیش به خود جلب کرده است. این ماده آب‌گریز و مقلد فعالیت استروژن‌ها، با سمیت بیشتر از نونیل فنل اتوکسیلات‌ها (Duan et al., 2018) و با داشتن خاصیت تجمع‌زیستی حتی در غلظت‌های کم نیز خطرناک است (Bechi et al., 2010).

معیار کیفیت حاد و مزمن آب برای گونه‌های آب شیرین به ترتیب ۲۸ و ۶/۶ میکروگرم در لیتر و برای گونه‌های آب شور به ترتیب ۷ و ۱/۷ میکروگرم در لیتر است (USEPA, 2010). اهمیت حذف ۴- نونیل فنل از پساب شهری و آب‌های سطحی به دلیل عدم قابلیت تجزیه زیستی کامل و تجمع در لجن فاضلاب و پساب تصفیه‌خانه‌ها و در نهایت تخلیه به محیط آبی است (Ömeroğlu and Sanin, 2014). این ماده از محیط آبی مانند جذب با مواد متخلخل (You et al., 2019, Zhou et al., 2017, Jin et al., 2015)، زیست‌پالایی (Lou et al., 2019, Cheng et al., 2019)، اکسیداسیون پیشرفته (Tang et al., 2020, Dong et al., 2019) و فتوالکتروکاتالیست (Fan et al., 2018) پیشنهاد شده که روش جذب به عنوان یکی از روش‌های مناسب و با کارایی زیاد به دلیل کاربرد آسان و هزینه کم، مورد توجه است (Zhao et al., 2015).

گرافن با داشتن سطح مقطع زیاد و خصوصیات برجسته الکترونیکی، مکانیکی، دمایی و شیمیایی به عنوان جاذب مؤثر

آلاینده‌های آلی و غیر آلی از پساب و آب آلوده شناخته شده است (Cao et al., 2016). با عنایت به کاستی‌های گرافن و اکسید آن مانند کم بودن سطح ویژه گرافن سنتز شده از روش هامر، فراریت آن در زمان نمونه‌گیری (Han et al., 2016)، تمایل صفحات گرافن به تجمع مجدد (Cao et al., 2016) و قابلیت پخش زیاد در آب و عدم جداسازی آسان (Yang et al., 2015)، اقداماتی برای اصلاح آن و تولید ساختارهای گرافن سه بعدی انجام شده است (Wang et al., 2015).

آیروژل، سبک‌ترین ماده جامد در جهان با خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی مانند تراکم کم و سطح مقطع زیاد است (Maleki, 2016). آیروژل اکسید گرافن به دلیل قابلیت جذب زیاد، انتخاب مناسبی برای تصفیه پساب است (Wang et al., 2015). از طرفی با ترکیب اکسید گرافن با یک جاذب سبز و تجدیدپذیر مانند کیتوسان از طریق واکنش‌های الکتروستاتیک و شیمیایی می‌توان علاوه بر ارتقای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و پایداری هر دو ماده در محلول‌های آبی، بر ظرفیت جذب آنها نیز افزود (Huang et al., 2017a).

کیتوسان به عنوان دومین پلیمر فراوان بعد از سلولز است که با قیمت کم، قابلیت تجزیه زیستی و داشتن گروه‌های هیدروکسیل و آمین زیاد برای جذب مؤثر است (Bessa et al., 2020, Yu et al., 2017).

تاکنون پژوهش‌هایی در خصوص استفاده از آیروژل اکسید گرافن کیتوسان برای حذف یون مس (Yu et al., 2013)، تتراسایکلین (Zhao et al., 2013)، متیل اورنج و آمیدوبلک (Wang et al., 2015)، اورانیوم (Huang et al., 2017b)، متانیل (Lai et al., 2019) و جیوه (Bessa et al., 2020) انجام شده است. در این میان حذف ۴- نونیل فنل توسط آیروژل اکسید گرافن و کیتوسان به صورت جداگانه و یا ترکیبی تاکنون گزارش نشده است.

در پژوهشی در سال ۲۰۰۸ توسط یو و همکاران در خصوص جذب ۴- نونیل فنل با نانو مواد بر پایه کربن و گرافن توسط کربن فعال، میزان ظرفیت جذب در شرایط با غلظت اولیه ۵۰۰ نانوگرم در لیتر ۴- نونیل فنل و با دوز جاذب ۱۳ میلی‌گرم در لیتر برای مدت ۱۲ روز، برابر با ۳۱/۸ میلی‌گرم بر گرم برآورد شد و فرایند

<sup>۱</sup>Endocrine Disruptive Compounds (EDCs)

<sup>۲</sup>4-Nonylphenol (4-NP)



مولار، اسید استیک ۱/۵ میلی لیتر و متانول از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان برای سنتز جاذب استفاده شد. از تجهیزات آزمایشگاهی مانند همزن مغناطیسی با دور rpm ۲۰۰، حمام فراصوت با قابلیت کنترل دما، ترازو، pH متر Metrohm مدل ۷۴۴، فریز درایر Christ آلمان برای خشک کردن انجمادی جاذب و پمپ پرستالتیک استفاده شد. محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر ۴- نونیل فنل با حل کردن تدریجی ۰/۰۵ گرم ۴- نونیل فنل خریداری شده از شرکت سیگما-آلدریچ<sup>۲</sup> در ۵۰ میلی لیتر متانول به دست آمد. در آخر محلول هایی با غلظت های مختلف با استفاده از مقدار مشخصی از ۴- نونیل فنل و آب مقطر تهیه شد. از دستگاه کروماتوگرافی مایع با فشار زیاد<sup>۳</sup> (سری Agilent 1100) با ستون سی ۱۸ (۱۰۰×۴/۶ میلی متر، ۵ میکرومتر) در سیستم گرادیان با نشانگر فلورسانس با طول موج ۲۲۶ و ۳۰۵ نانومتر برای اندازه گیری میان ۴- نونیل فنل باقیمانده در محلول استفاده شد.

برای تعیین مشخصات و خصوصیات ریخت شناسی و تعیین ساختار میکرو جاذب از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> (SEM مدل MIRA3 TESCAN) و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۵</sup> (TEM مدل Philips em 208) استفاده شد. از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه یا طیف بینی فروسرخ<sup>۶</sup> مدل NEXUS<sup>TM</sup> 870 FTIR E.S.P. (Thermo Nicolet, USA) برای بررسی گروه های عامل سطحی بر روی آبروژل در منطقه فروسرخ نزدیک استفاده شد. از روش BET<sup>۷</sup> یا جذب و واجذب گاز نیتروژن توسط سطح ماده برای تعیین سطح ویژه، میزان تخلخل و اندازه منافذ با دستگاه Belsorp mini II ساخت ژاپن استفاده شد. بار الکتریکی سطح جاذب توسط pH در نقطه صفر بار الکتریکی (pH<sub>pzc</sub>) به روش افزودن جامد، تعیین شد.

## ۲-۲- سنتز جاذب

اکسید گرافن از گرافیت بر اساس روش هامر تهیه شد (Marcano et al., 2010). ابتدا ۲ گرم پودر گرافیت در فلاسک

جذب از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرده است (Yu et al., 2008).

در پژوهش دیگری که توسط جین و همکاران در سال ۲۰۱۵ در خصوص جذب ۴- نونیل فنل توسط اکسید گرافن مغناطیسی انجام شد، گزارش حاکی از آن است که فرایند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرده است. حداکثر ظرفیت جذب ۶۳/۹۶ میلی گرم بر گرم برای شرایط با pH برابر ۶/۵، مقدار ۰/۰۲ گرم بر لیتر جاذب و ۲/۵ میلی گرم بر لیتر نونیل فنل برای مدت زمان ۳۰ دقیقه بوده است (Jin et al., 2015). در پژوهش یو و همکاران در سال ۲۰۱۹، با استفاده از اکسید گرافن برای جذب نونیل فنل اتوکسیلات ۱۰ مشخص شد که فرایند جذب از ایزوترم لانگمیر تبعیت کرده و حداکثر ظرفیت جذب ۱۲۵۰ میلی گرم بر گرم در شرایط حضور ۰/۱ گرم جاذب در ۲۵ میلی لیتر محلول نونیل فنل با غلظت ۳۰۰ میلی گرم در لیتر برای مدت زمان یک ساعت بوده است (You et al., 2019).

در این پژوهش، سنتز و شناخت خصوصیات گرانول های آبروژل اکسید گرافن و کیتوسان به عنوان یک جاذب متخلخل با قابلیت جذب زیاد، جداسازی آسان اکسید گرافن و کیتوسان از محیط و قابل استفاده در ستون های جذبی و فیلترهای جذب ستونی تصفیه خانه ها برای حذف ۴- نونیل فنل از محلول های آبی انجام شد. اثر پارامترهای مختلف مانند مقدار جاذب، غلظت ۴- نونیل فنل، pH، مدت زمان تماس و دما بر میزان جذب بررسی شد. ایزوترم و سینتیک جذب با استفاده از مدل های متفاوت و همچنین ترمودینامیک جذب بررسی شد و مشخص شد که این جاذب گرانوله در مقایسه با جاذب های بیان شده و شرایط آزمایش در نظر گرفته شده، کارایی زیادی دارد.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

در این پژوهش از مواد شیمیایی مانند پودر گرافیت ۳ گرم، کیتوسان ۳ گرم، محلول گلو تار آلدهید ۵۰ درصد، نیترات سدیم ۴ گرم، اسید سولفوریک ۵۰ میلی لیتر، آب اکسیژنه ۲۰ میلی لیتر، پرمنگنات پتاسیم ۳ گرم، اسید کلریدریک ۰/۱ مولار، سود ۰/۱

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Sigma- Aldrich

<sup>3</sup> High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

<sup>4</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>5</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM)

<sup>6</sup> Fourier Transform Infrared (FTIR)

<sup>7</sup> Brunauer Emmett Teller (BET)





**Fig.1.** Graphene oxide-chitosan aerogel (GOCSA) beads  
شکل ۱- گرانول‌های آبروژل اکسید گرافن-کیتوسان

### ۲-۳- بررسی فرایند جذب به روش ناپیوسته

در آزمایشات جذب ناپیوسته، پارامترهایی مانند دوز جاذب، غلظت ۴- نونیل فنل، مدت زمان تماس، pH و دما بررسی شد. در این آزمایش‌ها، وزن مشخصی از جاذب در بشر با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۴- نونیل فنل با غلظت موردنظر ریخته شد. پس از تنظیم pH، محلول بر روی همزن مغناطیسی برای مدت زمان مورد بررسی قرار داده شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه برای اندازه‌گیری میزان غلظت باقیمانده ۴- نونیل فنل با دستگاه HPLC، جدا شد. درصد حذف یا بازدهی جذب از معادله زیر محاسبه شد

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

$C_0$  غلظت اولیه ماده آلاینده برحسب میلی‌گرم در لیتر و  $C_e$  غلظت آلاینده پس از جذب برحسب میلی‌گرم در لیتر است. میزان ظرفیت جذب یا مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب از معادله ۲ محاسبه می‌شود که در آن  $V$  حجم محلول به لیتر و  $M$  جرم جاذب به گرم است

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

### ۲-۳-۱- بررسی سینتیک جذب ناپیوسته

در این پژوهش از مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم استفاده شد که فرم خطی معادلات آنها به شرح زیر است (Doğan et al., 2006)

۵۰۰ میلی‌لیتری با ۱۰۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ و ۱/۵ گرم نیترات سدیم مخلوط و به مدت ۲ ساعت در حمام یخ هم زده شد. سپس ۱۲ گرم پرمنگنات پتاسیم به تدریج به مخلوط اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم زده شد.

۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به تدریج به مخلوط اضافه و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۹۵ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس، ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر برای خاتمه واکنش به مخلوط اضافه شد. در ادامه، ۲۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه قطره‌قطره به مخلوط اضافه شد تا باقیمانده پرمنگنات پتاسیم را حذف کند.

برای حذف ناخالصی‌ها، محصول به دست آمده چندین بار با اسید هیدروکلریک ۵ درصد و سپس آب مقطر شسته شد. در نهایت ترکیب به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر تحت امواج فراصوت، پخش و در دمای محیط خشک شد.

برای تهیه آبروژل اکسید گرافن کیتوسان، ابتدا ۳ گرم اکسید گرافن، به ۱ لیتر آب دو بار یونیزه اضافه و در حمام اولتراسونیک در دمای ۳۵ درجه سلسیوس هموژنیزه شد. محلول کیتوسان با حل کردن ۳ گرم کیتوسان در ۱ لیتر آب دو بار یونیزه و ۳ میلی‌لیتر اسید استیک ۱ درصد با استفاده از همزن مغناطیسی تهیه شد.

در دو مرحله، محلول اکسید گرافن به محلول کیتوسان روی همزن مغناطیسی اضافه و در حمام اولتراسونیک برای ۱ ساعت در دمای ۳۵ درجه سلسیوس هموژنیزه شد. سپس بر روی حرارت ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا حجم آن تقریباً به کمتر از نصف کاهش و سوسپانسیون غلیظ شود. سپس محلول پراکنده، به لوله پلاستیکی با قطر ۱ میلی‌متر متصل به پمپ پرستالتیک با نرخ جریان ۵ دور بر دقیقه در حمام انعقاد محلول (آب، متانول و هیدروکسید سدیم با نسبت ۱:۵:۴) که در دمای اتاق هم زده می‌شد تزریق شد.

گرانول‌های منعقد شده پس از ۷۲ ساعت نگهداری در محلول قلیایی، چند بار با آب دیونیزه شسته شدند. سپس با قرار گرفتن در محلول گلو تار آلدهید ۵۰ درصد به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق، کراس‌لینک شدند. سپس گرانول‌های هیدروژله چند بار با آب یونیزه شسته و در فریزدرایر منهای ۵۶ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت به صورت انجمادی خشک شد. در پایان گرانول‌های آبروژل با قطر تقریبی ۵ میلی‌متر حاصل شدند (شکل ۱).



لیتر بر میلی‌گرم،  $K_F$  ثابت فروندلیچ برحسب لیتر بر گرم،  $1/n_F$  پارامتر ناهمگنی و  $n$  میزان انحراف از خط جذب است.  $E$  میانگین انرژی آزاد برحسب کیلوژول بر مول در مولکول ماده جذب‌شونده و  $\beta$  ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) به‌عنوان ثابت هم‌دما است.

### ۲-۴- آنالیز آماری و آنالیز خطا

پارامترهای مؤثر در این پژوهش مرحله به مرحله بهینه شدند و سایر مراحل پژوهش بر اساس نتایج به دست آمده از مرحله قبل انجام و تجزیه و تحلیل داده‌ها با کمک نرم‌افزار Excel انجام شد. برای تعیین بهترین مدل ایزوترم و سینتیک جذب، استفاده از ضریب تعیین<sup>۱</sup> و خطا یا انحراف جذر میانگین مربعات<sup>۲</sup> برای ارزشیابی شرط قبول بین داده تجربی و پیش‌بینی‌ها ضروری است. معادلات مرتبط به شرح زیر آورده شده است

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - \bar{q})^2} \quad (9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})_i^2} \quad (10)$$

که در آنها

وقتی  $q_{e,exp}$  نتایج حاصل از آزمایش‌ها باشد،  $q_{e,cal}$  مقدار محاسبه شده ظرفیت جذب با استفاده از مدل،  $n$  تعداد مشاهدات در داده تجربی و  $p$  تعداد پارامترهای مدل است. نزدیک‌ترین و کمترین مقدار  $RMSE$  بهترین مدل را نشان می‌دهد (Baghdadi et al., 2016).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات نانوجاذب سنتز شده

تصاویر SEM آبروژل اکسید گرافن کیتوسان که در شکل ۲ آمده است، نشانگر ساختار متخلخل گرانول‌های تهیه شده و همچنین بافت و شکل ظاهری جاذب با سطحی زبرتر، متخلخل‌تر و به همراه تاخوردگی‌هایی است (Huang et al., 2017a, Zhang et al., 2016) که این ارزیابی توسط تصویر TEM نیز تأیید

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (4)$$

که در آنها

$q_e$  و  $q_t$  مقدار نونیل‌فنل جذب شده توسط جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، به ترتیب در زمان تعادلی و در زمان  $t$  است.  $t$  زمان برحسب دقیقه،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب مقدار ثابت سرعت جذب در شبه مرتبه اول و ثابت سینتیکی شبه مرتبه دوم برحسب یک بر دقیقه است.

#### ۲-۳-۲- بررسی ایزوترم جذب ناپیوسته

یکی از مهم‌ترین پارامترها برای پی بردن به مکانیسم جذب و نوع واکنش بین جاذب و جذب‌شونده، بررسی ایزوترم جذب است (Al-Ahmari et al., 2018). در این پژوهش از ایزوترم‌های لانگمیر (معادله ۵)، فروندلیچ (معادله ۶) و دوینین رادوشکوویچ (معادلات ۷ و ۸) استفاده شد که رابطه معادلات خطی آنها به قرار زیر است

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (6)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta e^2 \quad (8)$$

که در آنها

$C_e$  غلظت تعادلی فاز مایع برحسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  ظرفیت جذب جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم،  $K_L$  ثابت تعادلی جاذب برحسب

<sup>1</sup>Correlation Coefficient ( $R^2$ )

<sup>2</sup>Residual Root-Mean-Square Error (RMSE)





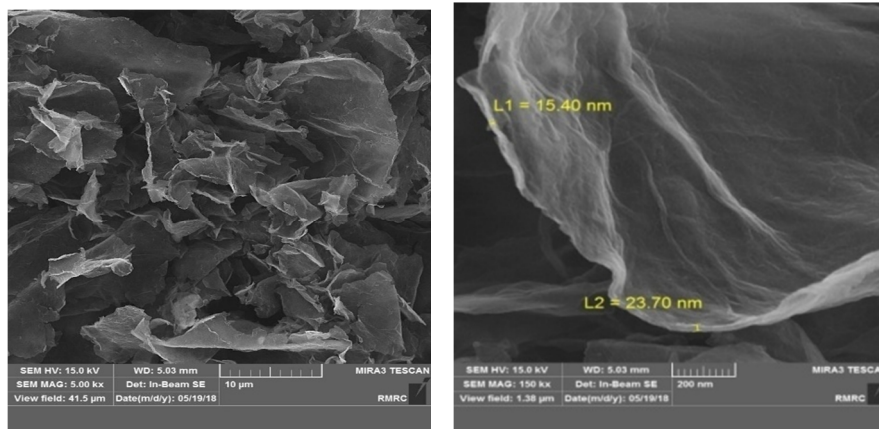


Fig. 2. SEM images of GOCSA beads

شکل ۲- تصاویر SEM از گرانول‌های آبروژل اکسید گرافن-کیتوسان

$2917\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی گروه O-H آب در ناحیه  $3449\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند (Nawaz et al., 2017).

در طیف FTIR کیتوسان در شکل ۴- b، پیک په‌ن در ناحیه  $3459\text{ cm}^{-1}$  متعلق به پیوند O-H در گروه‌های هیدروکسیل و  $2872\text{ cm}^{-1}$  در گروه‌های آمیدی هستند. پیک جذبی در ناحیه  $1659\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H است. پیک‌های جذبی در نواحی  $1693$ ،  $1519$ ،  $1494$ ،  $1322$  و  $1052\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی  $\text{NH}_2$ ،  $\text{CH}_3$  و C-N است و پیک‌های جذبی  $1078$  و  $1047\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاش کششی C-O است (Ibekwe et al., 2017, Li et al., 2018b).

همان‌طور که در شکل ۴- c مشخص است، تمامی پیک‌های جذبی اکسید گرافن و کیتوسان در آبروژل اکسید گرافن-کیتوسان با

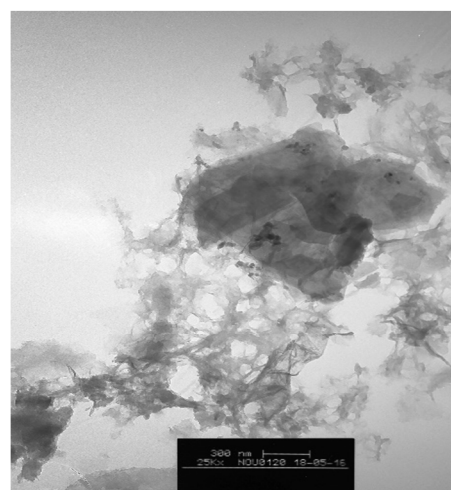


Fig. 3. TEM image of GOCSA beads

شکل ۳- تصویر TEM از گرانول‌های آبروژل اکسید گرافن-کیتوسان

می‌شود (شکل ۳).

در آنالیز FTIR که برای سنجش گروه‌های عاملی سطحی جاذب سنتز شده استفاده می‌شود (Huang et al., 2017a)، ساختار شیمیایی بخش‌های مختلف جاذب با استفاده از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه، شناسایی شد. در طیف FTIR اکسید گرافن (شکل ۴- a) پیک‌های جذبی گروه‌های عاملی اکسید گرافن مربوط به ارتعاش کششی C-O گروه‌های اپوکسی یا آلکوکسی در ناحیه  $1052\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-OH الکلی در ناحیه  $3449\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C=C آروماتیک در ناحیه  $1693\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C=O مربوط به گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل در ناحیه  $1700\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی  $\text{CH}_2$  در ناحیه  $1494\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی C-N در ناحیه  $1322\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

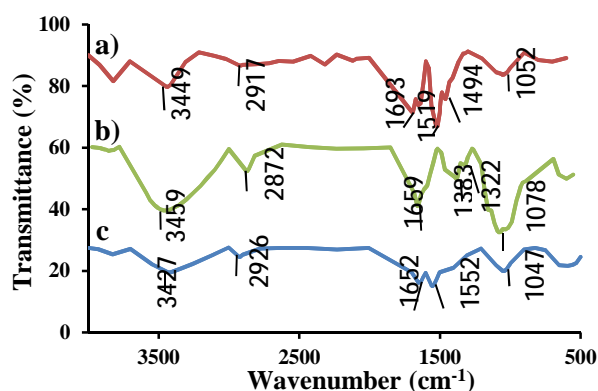


Fig. 4. The FTIR spectra for a) GO, b) CS, c) GOCSA beads

شکل ۴- ترکیب طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (a) اکسید گرافن، (b) کیتوسان و (c) گرانول‌های آبروژل اکسید گرافن-کیتوسان



به این صورت که گروه‌های آمین کیتوسان در pHهای کم دارای بار مثبت و اکسید گرافن در pHهای زیاد دارای بار منفی است (Yu et al., 2017).

### ۳-۱-۱- اثر دوز جاذب

برای انتخاب بهترین مقدار جاذب در راستای استفاده از کمترین مقدار جاذب در آزمایش‌ها، مقدار مختلف جاذب در محدوده صفر تا ۳ گرم بر لیتر در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۴- نونیل فنل با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۷ برای مدت ۱ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرارداد شد. همان طور که در شکل ۶ مشخص است، کارایی جذب با افزایش مقدار جاذب از صفر تا ۰/۸ گرم بر لیتر افزایش یافت و به ۶۴ درصد رسید و سپس با افزایش مقدار جاذب کارایی جذب با مقدار ثابتی ادامه یافت. از نتیجه به دست آمده، می‌توان دریافت که بیشترین مکان‌های جذب و بیشترین سطح ویژه برای جذب مولکول‌های ۴- نونیل فنل در جاذب سنتز شده در میزان بهینه دوز جاذب وجود دارد (Hao et al., 2015).

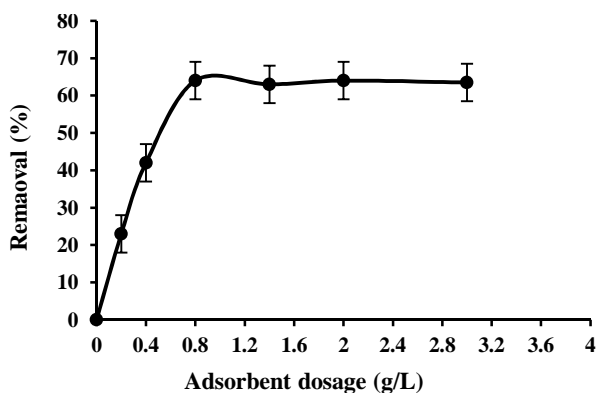


Fig. 6. The effect of adsorbent dosage on the removal efficiency of 4-NP

شکل ۶- اثر دوز جاذب بر کارایی حذف ۴- نونیل فنل

### ۳-۱-۲- اثر میزان غلظت ۴- نونیل فنل

میزان غلظت محلول ۴- نونیل فنل بر مقدار جذب بسیار مؤثر بوده و در عملکرد فرایند جذب تأثیر دارد. در این راستا، برای انتخاب میزان غلظت بهینه، مقدار ۰/۴ گرم در لیتر جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۴- نونیل فنل با غلظت‌های متفاوت در محدوده ۰/۵ تا ۴ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۷ برای مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق

مقدار مشابه و تغییرات کمی دیده می‌شود (Huang et al., 2017a). شدت اغلب پیک‌های جذبی مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار این ترکیب کاهش یافته‌اند، که این امر می‌تواند به گرمای مرحله تغلیظ سنتز جاذب و همچنین کاهش ۵۰ درصدی مقدار اکسید گرافن و کیتوسان در جاذب در مقایسه با طیف‌های هر یک از آنها به صورت جداگانه مربوط باشد. پیک ارتعاش کششی O-H مشخص‌کننده حضور پیوند هیدروژنی قوی بین مولکول‌های کیتوسان و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نانوصفحات اکسید گرافن است. از طرفی تراکم پیوند C=O گروه آمینو استیلات افزایش یافته که بیانگر واکنش گروه‌های NH<sub>2</sub> زنجیره کیتوسان با گروه‌های COOH اکسید گرافن است (Guo et al., 2016).

بر اساس آزمون تخلخل سنجی (BET)، میزان سطح ویژه جاذب سنتز شده ۴/۸۵۱۷ مترمربع بر گرم، حجم تخلخل ۰/۰۲ سانتی‌مترمکعب بر گرم و متوسط قطر حفره‌ها ۲۲/۳۳۴ نانومتر است.

یکی از مهم‌ترین پارامترهای تعیین‌کننده در کارایی حذف، بار الکتریکی سطح جاذب است. pH<sub>PZC</sub> نشان می‌دهد که سطح جاذب در کدام pH دارای بار صفر است. هنگامی که pH محلول کمتر از pH پتانسیل زتا صفر باشد، سطح جاذب دارای بار مثبت و هنگامی که بیشتر از pH پتانسیل زتا صفر باشد، دارای بار منفی است. نتایج به دست آمده در pHهای مختلف که در شکل ۵ نشان داده شده بیانگر آن است که جاذب سنتز شده خاصیت آمفوتری داشته و در pH برابر ۶/۷ سطح جاذب دارای بار صفر یا خنثی است (Bessa et al., 2020).

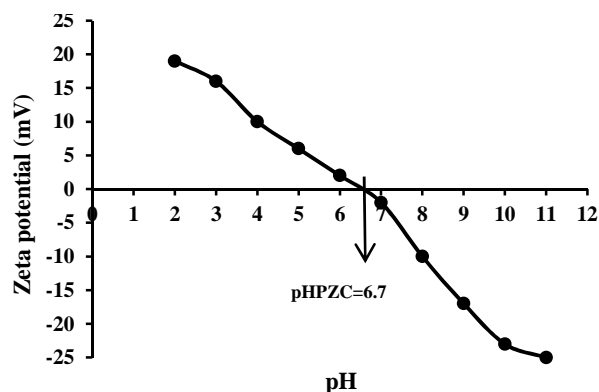


Fig. 5. Zeta potential for the GOCSA beads at different pH

شکل ۵- نقطه صفر بار نانوجاذب در pHهای مختلف

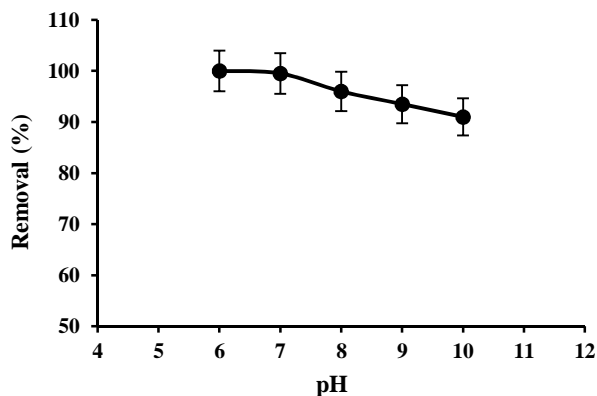




در محدوده ۶ تا ۱۰ برای مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق بر روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. تنظیم pH با استفاده از اسید کلریدریک و محلول سود ۰/۱ مولار انجام شد. همان طور که در شکل ۸ مشخص است، بهترین درصد جذب تا ۱۰۰ درصد در pH های نزدیک به ۶ تا ۷ بوده و با افزایش قلیائیت محلول به تدریج کاهش یافته است که با بررسی های انجام شده در بخش زتاپتانسیل مطابقت دارد.

تغییرات میزان جذب به دلیل تغییر pH به دلیل ساختار مولکولی ۴- نونیل فنل و گروه های فعال بر سطح جاذب به خصوص گروه های کربوکسیل است (Al-Ahmari et al., 2018, Yu et al., 2013). در محیط خنثی، به دلیل حضور ۴- نونیل فنل به شکل غیر یونی و آب گریز، جذب بالاست. با افزایش میزان pH، میزان یونیزاسیون ۴- نونیل فنل و بار منفی افزایش می یابد. به علاوه، سطح جاذب نیز به صورت منفی باردار می شود (Zhou et al., 2017). بنابراین، جذب ۴- نونیل فنل به دلیل نیروی دافعه با سطح جاذب کاهش می یابد.

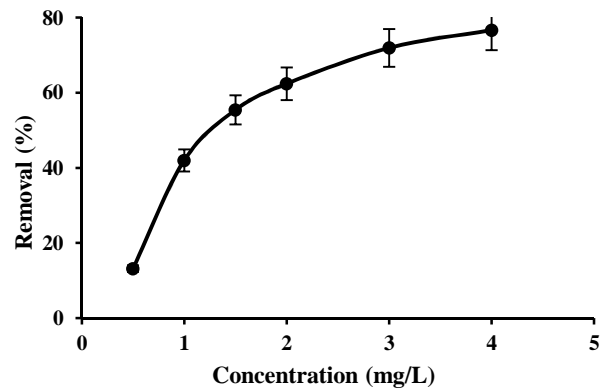
اثر pH در این پژوهش با پژوهش الاحمری و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از هماتیت و ژئوتیت، خطی کمال و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از دندریمر پلی آمیدوآمین بر سطح ماسه، الشافی و همکاران در سال ۲۰۱۷ با استفاده از فنتون نامتجانس اولتراسونیک با استفاده از نانوفلزات آهن، نیکل و مس صفر ظرفیتی، زو و همکاران در سال ۲۰۱۷ با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe@MgAl-LDH، جین و همکاران در سال ۲۰۱۵ با استفاده از اکسید گرافن احیا شده مغناطیسی و زین و همکاران در



**Fig. 8.** Effect of pH on the removal efficiency of 4-NP  
شکل ۸- اثر pH بر کارایی حذف ۴- نونیل فنل

بر روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود، کارایی جذب با افزایش غلظت ۴- نونیل فنل افزایش یافت و به ۷۶/۶ درصد رسید. این موضوع نشان دهنده توانایی زیاد جاذب سنتز شده در جذب ۴- نونیل فنل است.

نیروی مؤثر در جذب علاوه بر افزایش نیروی گرادیان غلظت، مربوط به پیوند  $\pi-\pi$  بین حلقه فنولی مولکول های نونیل فنل و گروه هیدروکسیل اکسید گرافن است. از آنجا که مقدار زیادی گروه هیدروکسیل بر سطح آبروژل اکسید گرافن کیتوسان موجود است، بنابراین انتظار می رود تا با این مکانیسم پیوند جذب سطحی نونیل فنل بیشتر شود (Pan et al., 2013). افزایش جذب با افزایش غلظت ۴- نونیل فنل با پژوهش پن و همکاران در سال ۲۰۱۳ با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  همراه با خاکستر فرار و جین و همکاران در سال ۲۰۱۵ با استفاده از اکسید گرافن احیا شده مغناطیسی مطابقت دارد (Pan et al., 2013, Jin et al., 2015)



**Fig. 7.** The effect of 4-NP concentration on the removal efficiency of 4-NP

شکل ۷- اثر میزان غلظت بر کارایی حذف ۴- نونیل فنل

### ۳-۱-۳- اثر pH

با توجه به اثر pH بر میزان یونیزاسیون ۴- نونیل فنل و بار سطح جاذب، این پارامتر نقش مهمی را در جذب ۴- نونیل فنل ایفا می کند (Pan et al., 2013, Zhao et al., 2013). بنابراین، pH محلول باید بررسی و بهینه شود. برای بررسی اثر pH بر جذب ۴- نونیل فنل، مقدار ۰/۸ گرم بر لیتر جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول ۴- نونیل فنل با غلظت ۱/۵ میلی گرم در لیتر در pH های مختلف

۳-۱-۵- اثر دما

برای بررسی اثر دما بر جذب ۴- نونیل فنل، مقدار ۰/۸ گرم در لیتر جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول ۴- نونیل فنل با غلظت ۱/۵ میلی گرم در لیتر در pH برابر ۷ برای مدت ۱۰ دقیقه در دمای بین ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس بر روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. همان گونه که در شکل ۱۰ مشخص است با افزایش میزان دما جذب هم تا ۷۳/۵ درصد بیشتر شده است. دمای زیاد، موجب افزایش نرخ انتشار ۴- نونیل فنل در محلول به سمت سطح جاذب و افزایش ظرفیت جذب می شود. این موضوع مربوط به ویسکوزیته کمتر محلول و افزایش حرکت مولکول های ۴- نونیل فنل با افزایش درجه حرارت است (Khatibikamal et al., 2019a)

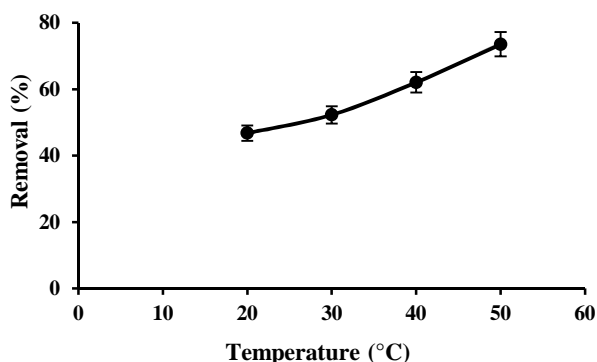


Fig. 10. Effect of temperature on the removal efficiency of 4-NP

شکل ۱۰- اثر دما بر کارایی حذف ۴- نونیل فنل

۳-۱-۶- بررسی ایزوترم جذب

مقدار پارامترهای مربوط به مدل های بررسی شده در جدول ۱ آمده است. همان گونه که در جدول ۱ مشاهده می شود، مدل دوینین رادوشکویچ در مقایسه با سایر مدل ها دارای ضریب تعیین بیشتر و کمترین میزان خطا است. این موضوع به دلیل آن است که این ایزوترم برای مکانیسم های جذب بر سطوح غیر یکنواخت با غلظت های متوسط به کار می رود (Dada et al., 2012). از طرفی، این مدل نشان می دهد که فرایند جذب فیزیکی یا شیمیایی است (Razzouki et al., 2015).

اگر مقدار E کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد جذب فیزیکی مقدم است که در این پژوهش نیز همین اتفاق افتاده است (Chen et al., 2010). حداکثر میزان ظرفیت جذب در این مدل

سال ۲۰۱۴ با استفاده از فتوالکتروکترود نانولوله  $TiO_2/WO_3$  مطابقت دارد (Al-Ahmari et al., 2018, Khatibikamal et al., 2019b, ElShafei et al., 2017, Zhou et al., 2017, Jin et al., 2015, Xin et al., 2014)

۳-۱-۴- اثر مدت زمان تماس

برای انتخاب مدت زمان بهینه تماس، مقدار ۰/۸ گرم در لیتر جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول ۴- نونیل فنل با غلظت ۱/۵ میلی گرم در لیتر در pH برابر ۷ برای مدت ۲ تا ۴۵ دقیقه در دمای اتاق بر روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، جذب سریع ۴- نونیل فنل در ۱۰ دقیقه اول با کارایی بیش از ۹۷/۱ درصد بوده که با گذشت زمان جذب ثابت مانده است. جذب سریع در مراحل اولیه، مربوط به مکان های سطحی زیاد موجود در گرانول های متخلخل برای جذب است. میزان انتشار ۴- نونیل فنل بر روی سطح جاذب، بیش از میزان دفع آن از سطح جاذب است و میزان جذب قبل از رسیدن به حالت موازنه افزایش می یابد (Zhou et al., 2017). در مقایسه با پژوهش های مشابه، زمان بهینه بسیار کمتر از زمان به دست آمده در پژوهش های فن و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از کربن آیروژل همراه با فتوالکتروکاتالیست  $Bi_2WO_6$  به مدت ۸ ساعت، و همکاران در سال ۲۰۱۷ با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe@MgAl-LDH به مدت ۴۰ دقیقه و جین و همکاران در سال ۲۰۱۵ با استفاده از اکسید گرافن احیا شده مغناطیسی به مدت ۱۰ ساعت برای رسیدن به حداکثر جذب است (Fan et al., 2018, Zhou et al., 2017, Jin et al., 2015)

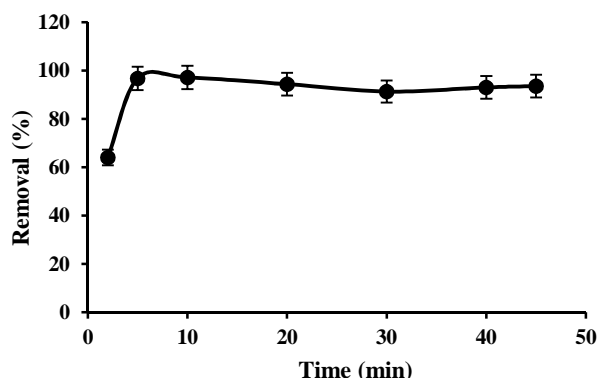


Fig. 9. Effect of contact time on the removal efficiency of 4-NP

شکل ۹- اثر مدت زمان تماس بر کارایی حذف ۴- نونیل فنل



جدول ۱- نتایج پارامترهای بررسی ایزوترم جذب ۴- نونیل فنل توسط گرانول‌های آبروژل اکسید گرافن-کیتوسان

Table 1. Isotherm parameters acquired for the adsorption of 4-NP onto GOCSA beads

Isotherm	Parameters	Value	R <sup>2</sup>	RMSE
Dubinin-Radushkevich	$q_s$ : $\text{mg g}^{-1}$	70.97	0.9988	0.17
	$\beta$ : $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$	6.90		
	$E$ : $\text{J mol}^{-1}$	851		
Freundlich	$n_F$	0.20	0.9851	0.48
	$K_F$ : $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})$	12.86		
Langmuir	$q_m$ : $\text{mg L}^{-1}$	-0.22	0.6715	6.81
	$K_L$ : $\text{L mg}^{-1}$	-1.17		
	$R_L$	-11.6_ -1.4		

مطابقت دارد (Khatibikamal et al., 2019b, Khatibikamal et al., 2019a, Jin et al., 2015, Yu et al., 2008)

### ۳-۱-۷- بررسی سینتیک جذب

بررسی سینتیک جذب با استفاده از آزمایش‌های انجام شده در زمینه اثر مدت زمان تماس انجام شد. به طوری که در ۱۰ دقیقه اول ظرفیت جذب به مقدار ثابتی رسید و این زمان به عنوان زمان تعادلی انتخاب شد. از آنجا که در ابتدای جذب مکان‌های فعال روی سطح جاذب بیشتر هستند، جذب به راحتی انجام شده و در ادامه ثابت می‌شود. به طور کلی با توجه به ضریب تعیین پایین برابر با ۰/۷۷۶۲ در مدل شبه مرتبه اول و مقایسه مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده<sup>۱</sup> با مقدار تجربی ظرفیت جذب<sup>۲</sup>، که بسیار متفاوت از هم هستند که در جدول ۳ آمده است، این مدل، فرایند جذب مورد نظر را به خوبی توصیف نمی‌کند. از طرفی مقدار زیاد ضریب تعیین برابر با ۰/۹۹۹۲، خطای در حدود ۰/۱۶ و برابر بودن تقریبی مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده و تجربی در مدل شبه مرتبه دوم نشان داد که این معادله قادر است فرایند جذب را به خوبی توصیف کند (جدول ۳). این مدل برای جذب ترکیبات آلی توسط جاذب‌های مختلف استفاده شده و مناسب بوده است (Al-Ahmari et al., 2018). نتایج به دست آمده با یافته‌های به دست آمده از پژوهش‌های مشابه هم خوانی دارد (Al-Ahmari et al., 2018, Khatibikamal et al., 2019a, Jin et al., 2015). ظرفیت جذب در پژوهش الاحمری و همکاران ۲/۱ میلی‌گرم بر

۷۰/۹۷ میلی‌گرم بر گرم است. مدل فروندلیچ در مقایسه با مدل لانگمیر، تطابق خیلی بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد که بعد از مدل دوبینین در مقام دوم قرار دارد. این مدل تجربی قادر به توضیح جذب سطحی چند لایه با توزیع غیریکنواخت گرمای جذب و شدت جذب را بر روی سطوح غیریکنواخت است در این مدل اگر مقدار  $n_F$  برابر ۱ باشد، جذب خطی است، اگر کمتر از ۱ باشد، فرایند جذب، یک فرایند شیمیایی است و اگر بیش از ۱ باشد، جذب یک فرایند فیزیکی مطلوب است (Zamani and Tabrizi, 2015)

مقدار به دست آمده از پارامترهای جذب در جدول ۱ تأییدی بر فیزیکی بودن فرایند جذب در مدل‌های دوبینین و فروندلیچ است. با عنایت به مقدار پارامترهای به دست آمده از مدل لانگمیر و همچنین مقدار کم ضریب تعیین و میزان بالای خطا، بدیهی است که جذب ۴- نونیل فنل با استفاده از جاذب سنتز شده از این مدل پیروی نمی‌کند. نتایج به دست آمده با نتایج پژوهشی که تاکنون انجام شده مقایسه و در جدول ۲ آورده شده است. نتیجه این پژوهش با نتیجه پژوهش‌های خطیبی کمال و همکاران در سال ۲۰۱۹ با استفاده از دندیرم پلی آمیدوآمین بر سطح ماسه با ظرفیت جذب ۰/۰۵ میلی‌گرم بر گرم (ایزوترم فروندلیچ) و با استفاده از پلی آمیدوآمین مغناطیسی با ظرفیت ۵/۴ میلی‌گرم بر گرم (ایزوترم دوبینین)، جین و همکاران در سال ۲۰۱۵ با استفاده از اکسیدگرافن احیا شده مغناطیسی با ظرفیت جذب ۶۳/۹ میلی‌گرم بر گرم (ایزوترم فروندلیچ) و یو و همکاران در سال ۲۰۰۸ با استفاده از کربن فعال (ایزوترم فروندلیچ) با ظرفیت جذب ۳۱/۸ میلی‌گرم بر گرم

<sup>1</sup> Calculated (calc.) qe

<sup>2</sup> Experimental (exp.) qe



جدول ۲- مقایسه بین جاذب‌های مختلف به کار رفته برای حذف ۴- نونیل فنل

**Table 2.** The Comparison among different adsorbents for the removal of 4-NP

Adsorbate	Adsorbent	Adsorption capacity/ removal efficiency	Adsorption isotherm/ adsorption kinetic	Optimal conditions	Ref.
NP	PAMAM onto MNP-GO	7.8 (mg/g)	Dobinin Pseudo- second- order	C <sub>0</sub> : 2 mg/L Contact time: 60 min Ads. amount: 0.02 g	(Khatibikamal et al., 2019a)
NP	Sand-G10-PAP	0.05 (mg/g)	Frendlich Pseudo- second- order	C <sub>0</sub> : 2 mg/L Contact time: 60 min Ads. amount: 0.02 g	(Khatibikamal et al., 2019b)
NPEO <sub>10</sub>	GO	1250 (mg/g)	Langmuir	C <sub>0</sub> : 300 mg/L Contact time: 60 min Ads. amount: 0.1 g	(You et al., 2019)
NP	Magnetic rGOs	63.96 (mg/g)	Frendlich Pseudo- second- order	C <sub>0</sub> : 2.5 mg/L Contact time: 30 min Ads. dosage: 0.02 g/L	(Jin et al., 2015)
NP	MFACs	434.8 (mg/g)	Langmuir Pseudo- second- order	C <sub>0</sub> : 100 mg/L Contact time: 24 h Ads. amount: 10 mg	(Pan et al., 2013)
NP	AC	31.8 (mg/g)	Frendlich	C <sub>0</sub> : 500 ng/L Contact time: 12 days Ads. dosage: 13 mg/L	(Yu et al., 2008)

جدول ۳- نتایج پارامترهای بررسی سینتیک جذب ۴- نونیل فنل توسط گرانول‌های آبروژل اکسید گرافن- کیتوسان

**Table 3.** Kinetic parameters acquired for the adsorption of 4-NP onto GOCSA beads

Model	Parameters	Value	R <sup>2</sup>	RMSE
Pseudo first order	q <sub>e (exp.)</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	1.75	0.7762	1.53
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.081		
	q <sub>e (calc)</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0.26		
Pseudo second order	q <sub>e (exp.)</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	1.76	0.9992	0.165
	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	3.237		
	q <sub>e (calc)</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	1.75		

$$G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (12)$$

گرم بر ساعت، در پژوهش خطیبی کمال و همکاران ۰/۰۵ میلی گرم بر گرم و در مطالعه جین و همکاران ۰/۶-۰/۸ میلی گرم بر گرم بر ساعت برآورد شده است.

$$\Delta \ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

### ۳-۱-۸- بررسی ترمودینامیک جذب

برای تعیین ترمودینامیک جذب، فرایند جذب در دماهای ۲۹۳، ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ درجه سلسیوس انجام شد. تغییر آنتالپی به ژول بر مول (ΔH) و تغییر آنتروپی به ژول بر مول بر کلونین (ΔS) و انرژی آزاد استاندارد (ΔG) بر حسب ژول بر مول از معادلات زیر حساب می‌شوند

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

که در آن k<sub>e</sub> نشان‌دهنده ثابت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، C<sub>e</sub> نشان‌دهنده غلظت آلاینده در معادله بر حسب میلی گرم در لیتر، T دما بر حسب کلونین (k)، R ثابت گازها و در حدود ۸/۳۱۴ ژول بر مول بر کلونین است. برای محاسبه مقدار مربوطه، ابتدا نمودار



جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیک جذب ۴-نونیل فنل توسط گرانول های آبروژل اکسید گرافن-کیتوسان

**Table 4.** Thermodynamic parameters for adsorption of 4-NP onto GOCSA beads

T (°K)	ln Ke	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
293	0.0938	-0.228	30.146	102.927
303	0.3541	-0.791		
313	0.7154	-1.861		
323	1.2445	-3.342		

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، خصوصیات به دست آمده از نانو جاذب گرانوله آبروژل اکسید گرافن کیتوسان نشان دهنده پیوند قوی بین گروه های فعال اکسیژن دار و گروه های آمین اکسید گرافن و کیتوسان و نتایج آزمایش ها جذب ناپیوسته نشان دهنده کارایی مؤثر و بالای جاذب برای حذف ۴-نونیل فنل از آب و پساب است. به طور کلی، واکنش های پای-پای، پیوند هیدروژنی، نیروی واندروالس و واکنش آب گریزی به دلیل حلالیت کم مولکول های ۴-نونیل فنل، فرایند جذب را ارتقا می بخشد. نتایج نشان داد که حداکثر کارایی حذف پس از ۱۰ دقیقه در pH خنثی با ۰/۸ گرم در لیتر جاذب در غلظت ۱/۵ میلی گرم در لیتر به دست آمد. به علاوه، کارایی جذب با غلظت و دما رابطه کاملاً مستقیم و با pH رابطه عکس دارد. انطباق نتایج آزمایش ها جذب با ایزوترم دو بینین رادوشکوویچ  $RMSE=0/17$  و  $R^2=0/9988$  غیر یکنواخت و چند لایه دارد. سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم  $RMSE=0/1659$  و  $R^2=0/9992$  تبعیت کرده است. پژوهش های ترمودینامیک جذب نشان دهنده آن است که فرایند جذب خود به خودی ( $\Delta G$  منفی)، گرماگیر ( $\Delta H$  مثبت) و برگشت پذیر ( $\Delta S$  مثبت) است. در مجموع نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که جاذب سنتز شده قابلیت بسیار خوبی برای جذب آلاینده آلی مورد آزمایش دارد.

#### ۵- قدردانی

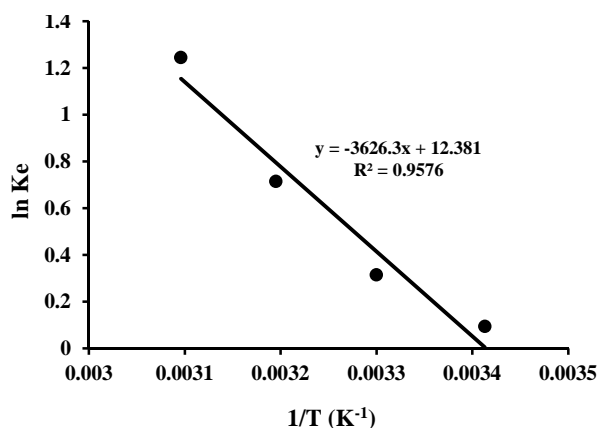
به این وسیله از دانشکده محیط زیست و منابع طبیعی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران و همچنین دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران برای حمایت های به عمل آمده در انجام این پژوهش قدردانی می شود.

$\ln K_e$  بر حسب  $1/T(K^{-1})$  رسم و سپس با استفاده از معادله حاصل از نمودار و معادلات این بخش، محاسبات انجام شد. شکل ۱۱ مربوط به ترمودینامیک رسم و  $\Delta H$  و  $\Delta S$  به ترتیب، از شیب و عرض از مبدأ به دست آمد. سایر مقادیر با استفاده از معادلات بالا محاسبه شد که در جدول ۴ آورده شده است.

همان گونه که از نتایج مشخص است، به دلیل منفی بودن  $\Delta G$ ، فرایند جذب خود به خودی و انعطاف پذیر است. از آنجا که میزان انرژی آزاد بیش از ۲۰- است، بنابراین جذب فیزیکی است.

میزان  $\Delta H$  مثبت نشان از گرماگیر بودن فرایند دارد. این موضوع از افزایش ظرفیت جذب همراه با افزایش دما حکایت دارد. میزان مثبت  $\Delta S$  نشان دهنده برگشت پذیری مولکول های ۴-نونیل فنل از سطح جاذب به سمت محلول و بی نظمی در فرایند جذب است.

نتایج با یافته پژوهش خطیبی کمال و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از جاذب پلی آمیدو آمین مغناطیسی مطابقت دارد (Kim and Kim, 2019, Khatibikamal et al., 2019a).



**Fig. 11.** Thermodynamic adsorption process

شکل ۱۱- ترمودینامیک فرایند جذب

## References

- Al-Ahmari, S. D., Watson, K., Fong, B. N., Ruyonga, R. M. & Ali, H. 2018. Adsorption kinetics of 4-nonylphenol on hematite and goethite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4030-4036.
- Asimakopoulou, A. G., Thomaidis, N. S. & Koupparis, M. A. 2012. Recent trends in biomonitoring of bisphenol A, 4-t-octylphenol, and 4-nonylphenol. *Toxicology Letters*, 210, 141-154.
- Baghdadi, M., Ghaffari, E. & Aminzadeh, B. 2016. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: adsorption and sedimentation kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 3309-3321.
- Bechi, N., Ietta, F., Romagnoli, R., Jantra, S., Cencini, M., Galassi, G., et al. 2010. Environmental levels of par-nonylphenol are able to affect cytokine secretion in human placenta. *Environmental Health Perspectives*, 118, 427-431.
- Bessa, A., Gonçalves, G., Henriques, B., Domingues, E. M., Pereira, E. & Marques, P. A. 2020. Green graphene-chitosan sorbent materials for mercury water remediation. *Nanomaterials*, 10(8), 1474.
- Cao, Y., Li, G. & Li, X. 2016. Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: properties, synthesis and applications. *Chemical Engineering Journal*, 292, 207-223.
- Chen, G. W., Ding, W. H., Ku, H. Y., Chao, H. R., Chen, H. Y., Huang, M. C., et al. 2010. Alkylphenols in human milk and their relations to dietary habits in central Taiwan. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1939-1944.
- Cheng, Q., Zhou, Q., Jin, Z., Jiang, Y., Xu, L., Jiang, H., et al. 2019. Bioaccumulation, growth performance, and transcriptomic response of dictyosphaerium sp. after exposure to nonylphenol. *Science of The Total Environment*, 687, 416-422.
- Chowdhury, S. & Balasubramanian, R. 2014. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 204, 35-56.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A. & Dada, O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y. & Özmetin, C. 2006. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124, 89-101.
- Dong, C. D., Chen, C. W., Tsai, M. L., Chang, J. H., Lyu, S. Y. & Hung, C. M. 2019. Degradation of 4-nonylphenol in marine sediments by persulfate over magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*, 281, 143-148.
- Duan, X., Wang, X., Xie, J., Feng, L., Yan, Y., Wang, F., et al. 2018. Acidogenic bacteria assisted biodegradation of nonylphenol in waste activated sludge during anaerobic fermentation for short-chain fatty acids production. *Bioresource Technology*, 268, 692-699.
- Elshafei, G. M. S., Yehia, F. Z., Eshaq, G. & Elmetwally, A. E. 2017. Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted- heterogeneous Fenton using nano zero valent metals. *Separation and Purification Technology*, 178, 122-129.
- USEPA. 2010. Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan. *RIN*.
- Fan, Z., Shi, H., Zhao, H., Cai, J. & Zhao, G. 2018. Application of carbon aerogel electrosorption for enhanced  $Bi_2WO_6$  photoelectrocatalysis and elimination of trace nonylphenol. *Carbon*, 126, 279-288.
- Guo, D., Cai, P., Sun, J., He, W., Wu, X., Zhang, T., et al. 2016. Reduced-graphene-oxide/metal-oxide p-n heterojunction aerogels as efficient 3D sensing frameworks for phenol detection. *Carbon*, 99, 571-578.





- Han, Q., Liang, Q., Zhang, X., Yang, L. & Ding, M. 2016. Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples. *Journal of Chromatography A*, 1447, 39-46.
- Hao, P., Zhao, Z., Leng, Y., Tian, J., Sang, Y., Boughton, R. I., et al. 2015. Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors. *Nano Energy*, 15, 9-23.
- Huang, B., Liu, Y., Li, B., Liu, S., Zeng, G., Zeng, Z., et al. 2017a. Effect of Cu(II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-chitosan/graphene oxide nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 157, 576-585.
- Huang, Z., Li, Z., Zheng, L., Zhou, L., Chai, Z., Wang, X., et al. 2017b. Interaction mechanism of uranium(VI) with three-dimensional graphene oxide-chitosan composite: insights from batch experiments, IR, XPS, and EXAFS spectroscopy. *Chemical Engineering Journal*, 328, 1066-1074.
- Ibekwe, C., Oyatogun, G., Esan, T. & Oluwasegun, K. 2017. Synthesis and characterization of chitosan/gum arabic nanoparticles for bone regeneration. *American Journal of Materials Science and Engineering*, 5, 28-36.
- Jin, Z., Wang, X., Sun, Y., Ai, Y. & Wang, X. 2015. Adsorption of 4-n-nonylphenol and bisphenol-a on magnetic reduced graphene oxides: a combined experimental and theoretical studies. *Environmental Science and Technology*, 49, 9168-9175.
- Khatibikamal, V., Panahi, H. A., Torabian, A. & Baghdadi, M. 2019a. Optimized poly(amidoamine) coated magnetic nanoparticles as adsorbent for the removal of nonylphenol from water. *Microchemical Journal*, 145, 508-516.
- Khatibikamal, V., Torabian, A., Ahmad Panahi, H. & Baghdadi, M. 2019b. Stabilizing of poly(amidoamine) dendrimer on the surface of sand for the removal of nonylphenol from water: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 357-364.
- Kim, Y. S. & Kim, J. H. 2019. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of paclitaxel onto Sylopute. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 130, 104-113.
- Lai, K. C., Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Chiu, W. S., et al. 2019. Ice-templated graphene oxide/chitosan aerogel as an effective adsorbent for sequestration of metanil yellow dye. *Bioresource Technology*, 274, 134-144.
- Li, C., Jin, F. & Snyder, S. A. 2018a. Recent advancements and future trends in analysis of nonylphenol ethoxylates and their degradation product nonylphenol in food and environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 107, 78-90.
- Li, Z., Song, X., Cui, S., Jiao, Y. & Zhou, C. 2018b. Fabrication of macroporous reduced graphene oxide composite aerogels reinforced with chitosan for high bilirubin adsorption. *RSC Advances*, 8, 8338-8348.
- Lin, Y. W., Yang, C. C., Tuan, N. N. & Huang, S. L. 2016. Diversity of octylphenol polyethoxylate-degrading bacteria: with a special reference to *Brevibacterium sp.* TX4. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 115, 55-63.
- Lou, L., Huang, Q., Lou, Y., Lu, J., Hu, B. & Lin, Q. 2019. Adsorption and degradation in the removal of nonylphenol from water by cells immobilized on biochar. *Chemosphere*, 228, 676-684.
- Maleki, H. 2016. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 300, 98-118.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., et al. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4, 4806-4814.



- Nawaz, M., Miran, W., Jang, J. & Lee, D. S. 2017. One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 85-95.
- Ömeroğlu, S. & Sanin, F. D. 2014. Fate and degradation kinetics of nonylphenol compounds in aerobic batch digesters. *Water Research*, 64, 1-12.
- Pan, J., Li, L., Hang, H., Ou, H., Zhang, L., Yan, Y., et al. 2013. Study on the nonylphenol removal from aqueous solution using magnetic molecularly imprinted polymers based on fly-ash-cenospheres. *Chemical Engineering Journal*, 223, 824-832.
- Razzouki, B., El Hajjaji, S., Azzaoui, K., Errich, A., Lamhamdi, A., Berrabah, M., et al. 2015. Physicochemical study of arsenic removal using iron hydroxide. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(5), 144-150.
- Tang, C., Huang, X., Wang, H., Shi, H. & Zhao, G. 2020. Mechanism investigation on the enhanced photocatalytic oxidation of nonylphenol on hydrophobic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121017.
- Wang, Y., Xia, G., Wu, C., Sun, J., Song, R. & Huang, W. 2015. Porous chitosan doped with graphene oxide as highly effective adsorbent for methyl orange and amido black 10B. *Carbohydrate Polymers*, 115, 686-693.
- Xin, Y., Gao, M., Wang, Y. & Ma, D. 2014. Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrodes. *Chemical Engineering Journal*, 242, 162-169.
- Yang, S., Zhang, L., Yang, Q., Zhang, Z., Chen, B., Lv, P., et al. 2015. Graphene aerogel prepared by thermal evaporation of graphene oxide suspension containing sodium bicarbonate. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 7950-7958.
- You, X., He, M., Cao, X., Wang, P., Wang, J. & Li, L. 2019. Molecular dynamics simulations of removal of nonylphenol pollutants by graphene oxide: experimental study and modelling. *Applied Surface Science*, 475, 621-626.
- Yu, B., Xu, J., Liu, J. H., Yang, S. T., Luo, J., Zhou, Q., et al. 2013. Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide-chitosan aerogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1044-1050.
- Yu, R., Shi, Y., Yang, D., Liu, Y., Qu, J. & Yu, Z. Z. 2017. Graphene oxide/chitosan aerogel microspheres with honeycomb-cobweb and radially oriented microchannel structures for broad-spectrum and rapid adsorption of water contaminants. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9, 21809-21819.
- Yu, Z., Peldszus, S. & Huck, P. M. 2008. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon. *Water Research*, 42, 2873-2882.
- Zamani, S. & Tabrizi, N. S. 2015. Removal of methylene blue from water by graphene oxide aerogel: thermodynamic, kinetic, and equilibrium modeling. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 7945-7963.
- Zhang, L., Luo, H., Liu, P., Fang, W. & Geng, J. 2016. A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr(VI) in aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 586-596.
- Zhao, L., Dong, P., Xie, J., Li, J., Wu, L., Yang, S. T., et al. 2013. Porous graphene oxide-chitosan aerogel for tetracycline removal. *Materials Research Express*, 1, 015601.
- Zhao, Y., Song, J., Wu, D., Tang, T. & Sun, Y. 2015. One-step synthesis of hydrophobic mesoporous silica and its application in nonylphenol adsorption. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 86, 1-4.
- Zhou, Q., Lei, M., Li, J., Zhao, K. & Liu, Y. 2017. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticles from environmental water samples. *Separation and Purification Technology*, 182, 78-86.

